




S-alkyl thiocarbamate base lens resin

Patent Number:  [US4689387](#)
Publication date: 1987-08-25
Inventor(s): KAJIMOTO NOBUYUKI (JP); TAMAKI AKIHIRO (JP); NAGATA TERUYUKI (JP)
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)
Requested Patent:  [JP5093801](#)
Application Number: US19860843189 19860324
Priority Number(s): JP19840054548 19840323
IPC Classification: C08G18/38
EC Classification: [C08G18/38H30](#), [C08G18/73](#), [C08G18/76B6D](#), [C08G18/77G](#), [G02B1/04B](#)
Equivalents: JP2090299C, JP4058489B,  [JP60199016](#), JP8030762B

Abstract

An S-alkyl thiocarbamate base lens resin is obtained by reacting one or more NCO-containing compounds, such as xylylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and/or tetrachloroxylylene diisocyanate, with one or more SH-containing aliphatic compounds, for example, a di(2-mercaptoalkyl) ether.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-93801

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/04		7132-2K		
C 0 8 G 18/38	N D Q	8620-4 J		
G 0 2 C 7/02		8807-2K		

審査請求 有 発明の数 1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-68060
(62)分割の表示	特願昭59-54548の分割
(22)出願日	昭和59年(1984)3月23日

(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者	梶本 延之 福岡県大牟田市平原町300番地
(72)発明者	玉置 晃弘 福岡県大牟田市世原町2の53の6
(72)発明者	永田 輝幸 福岡県大牟田市上白川町2丁目308番地

(54)【発明の名称】 チオカルバミン酸S-アルキルエステル系プラスチックレンズ

(57)【要約】

【構成】 イソシアナート基を有する化合物とメルカプト基を有する化合物を-NCO基/-SH基=0.5~3.0モル比の割合で反応させて得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系プラスチックレンズ。

【効果】 屈折率が高いほかに、次のような特徴を有している。

1. 強靱なプラスチックレンズが得られる。
2. 無色透明なレンズが得られる。
3. 耐衝撃性がすぐれている。
4. 切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。
5. 成形重合時の収縮率が比較的少ない。
6. 比重が比較的小さく軽量である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアナート基を有する化合物とメルカプト基を有する化合物を—NCO基／—SH基=0.5～3.0モル比の割合で反応させて得られるチオカルバミン酸S—アルキルエステル系プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチオカルバミン酸S—アルキルエステル系のプラスチックレンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 プラスチックレンズは、無機ガラスレンズに比べて、軽量で割れにくく、染色可能であるため、近年日本ではメガネレンズ、カメラレンズや光学素子に著しい勢いで普及している。現在、この目的に広く用いられている代表的なプラスチックレンズとしては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート（以下この重合物をDACレンズと略す）をラジカル重合させたものがある。このDACレンズは耐衝撃性に優れていること、レンズ度数が温度の変化で大きく変わらないこと、軽量であること、染色性に優れていること、切削性及び研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特徴を有しているが、メガネレンズでは、最近レンズのファッション傾向が強まるなかで、DACレンズはレンズとして十分な機能を果たしているとはいえない。

【0003】 すなわち、DACレンズの最大の欠点は、無機レンズに比べて屈折率が低く（無機レンズ屈折率 $n_D^{20} = 1.52$ 、DACレンズ屈折率 $n_D^{20} = 1.50$ ）、レンズに加工した場合、レンズ厚みが大きくなることである。特に強度の近視メガネレンズでは、レンズの縁の厚みが大きくなるため、軽量化に劣るのみならず、見掛けが悪くファッション性を重んじる最近の傾向からDACを原料に用いたレンズは敬遠されがちである。このため、屈折率の高い、すなわちレンズの厚みがDACレンズより小さくなるプラスチックレンズが要望されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはDACレンズなどの有する欠点をなくして高屈折率を与えるプラスチックレンズについて鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明はイソシアナート基を有する化合物と、メルカプト基を有する化合物を—NCO基／—SH基=0.5～3.0モル比の割合で反応させて得られるチオカルバミン酸S—アルキルエステル系プラスチックレンズを提供するものである。

【0005】 高屈折率を与えるプラスチックレンズの一つとして、イソシアナート化合物と、ジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、特開昭57-136602）、もしくはテ

トラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）により得られるウレタン系レンズは公知である。しかしながら、これらのウレタン系レンズは高屈折率を得るには限界があり、たとえ得られたとしても屈折率が $n_D^{20} = 1.60$ 付近またはそれ以上を有するレンズを得るためには芳香族系のイソシアナートやハロゲン原子を多く使用せねばならず、そのため着色等の外観や耐候性のほかに切削性、研磨性に問題が生じる。

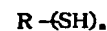
10 【0006】 これに対し、本発明に係わるチオカルバミン酸S—アルキルエステル系プラスチックレンズは屈折率 $n_D^{20} = 1.55 \sim 1.64$ のものが得られ、また着色等の外観や耐候性等に問題が生じることが殆どない。また、前述のウレタン系レンズでは3官能以上の化合物を入れないと切削性及び研磨性等の加工性に劣るが、本発明のプラスチックレンズでは必ずしも3官能以上の3次元架橋剤を入れなくてもプラスチックレンズとして必要な切削性及び研磨性等の加工性が良好なものが得られる。

20 【0007】 本発明において、原料に用いるイソシアナート基を有する化合物は、単一化合物のみであってもよく、二種以上の混合物として使用してもよいが、主成分は二官能基以上を有するものでなければならない。また芳香族系、脂肪族系のいずれの化合物でもよく、芳香族系化合物はハロゲンなどで核置換されていてもよい。

30 【0008】 これらのイソシアナート化合物としては、例えば、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、テトラクロル-m-キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、4,4'-ジクロロヘキサメチレンジイソシアナート、リジンイソシアナート-β-イソシアナートエチルエステルなどが挙げられるが、m-キシリレンジイソシアナートなどのように側鎖のアルキル基にイソシアナート基が置換された芳香族系ジイソシアナートや、ヘキサメチレンジイソシアナートなどのような脂肪族ジイソシアナートは特に好ましい化合物である。また、メルカプト基

【0009】

【化1】



40 【0010】 を有する化合物は単一化合物であってもよく、二種以上の混合物を用いてもよいが、主成分は二官能基以上を有するものでなければならない。これらのメルカプト化合物としては、例えばジ（2-メルカプトエチル）エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-

ブタンジチオール、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、2-メルカプトエタノール、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトール、テトラキス(チオグリコレート)などが挙げられるが、特にジ(2-メルカプトエチル)エーテルなどのジ(2-メルカプトアルキル)エーテルは好ましく、また比較的安価に入手もしやすい。

【0011】これらのメルカプト化合物とイソシアナート化合物の使用量は NCO/SH モル比率が0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.5～1.5の範囲内で使用できる。この範囲以下ではプラスチックレンズの硬化が不十分となり、レンズとしての諸性質、例えば耐衝撃性や加工性が低下する。また、この範囲が3.0を越えるとチオカルバミン酸S-アルキルエステル系プラスチックレンズとしての特長がなくなる。

【0012】また、本発明に用いるメルカプト化合物は水酸基を含有している化合物でも差し支えないが、その場合は $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ モル比率が0.5～1.5の範囲内で使用する。さらに、このモル範囲内で、硬

度などのより高いレンズ特性を持たせるために、3官能基化合物を適宜加えるのが好ましい。

【0013】また本発明においては、プラスチックレンズとしての諸性質を上げるために、DAC、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体等のラジカル重合原料とそのラジカル重合開始剤、耐光性を改良するための紫外線吸収剤、酸化防止剤などを少量加えることは一向に差し支えない。

【0014】本発明に係るプラスチックレンズは以下のようにして製造する。通常は注型重合法が用いられ、イソシアナート化合物(以下これをA成分とする)と、メルカプト化合物(以下これをB成分とする)を混合し、均一にしたところで脱気を行い、ガラス製又は金属製の鑄型中に混合液を注入し、反応を適当な温度で進行させ、液を硬化させる。A成分とB成分が当初二層分離することが多いが、A成分とB成分との反応の進行に伴い二層は均一となる。また、A成分及びB成分とも脱気を十分に行っていたとしても均一となって重合反応が進む時、化合物によっては反応が爆発的に進み、発泡現象を伴うことがあるので十分な除熱、温度制御しながら実施する。反応終了時間及び反応温度は、A成分とB成分の組み合わせで違いますが通常は $-20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、24hr～72hrかけて重合を行う。硬度は反応の終了に伴い、それ以上は高くない。この点をポリマー化の終点としてもよいしその手前でもよい。レンズとしての機能を十分保っていればポリマー化の終点をどこにしても差し支えないが、これらのポリマー化では前述のように当初二成分が不均一となっていることが多いので最終ポリマーにむらのないよう

【0015】

【発明の効果】このようにして得られる本発明に係わるプラスチックレンズは、樹脂中にS原子をチオカーバメート基として有しているため、公知のプラスチックレンズと比べ、レンズに加工した場合、屈折率が高いほかに、次のような特徴を有している。

1. 強靱なプラスチックレンズが得られる。
2. 無色透明なレンズが得られる。
3. 耐衝撃性がすぐれている。
4. 切削性、研磨性が良好で加工性にすぐれている。
5. 成形重合時の収縮率が比較的少ない。
6. 比重が比較的小さく軽量である。

【0016】また、本発明に係るプラスチックレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品性向上、防曇性付与などの表面改質を行うため、さらに公知の物理的或いは化学的処理を施すことも可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

実施例1

A成分のm-キシリレンジイソシアナート9.4g(0.050モル)、B成分のジ(2-メルカプトエチル)エーテル6.9g(0.050モル)を混合し、室温付近で攪拌し、均一になってから脱気を行う。次いで予め疎水化する方法や離型剤を塗布する方法などで樹脂からの剥離を容易にする処理を施したレンズガラス型に液を注入し、 70°C 、48時間加熱し硬化させた。得られたレンズ成形品は極めて強靱で無色透明であり、耐衝撃性良好で、切削性、研磨性も良好で、屈折率 Nd^{20} は1.62と高く、比重は1.34であった。結果を表1に示す。

【0018】実施例2～8

実施例1と同様に、表1のようにA成分、B成分を混合、均一化し、脱気後、レンズガラス型に液を注入し硬化させた。結果を表1に示す。

【0019】比較例1

m-キシリレンジイソシアナート9.4g(0.050モル)、ジエチレングリコール5.3g(0.050モル)を混合し、 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ で加熱攪拌して均一とし、水冷して反応熱を除去した。脱気後、実施例1と同様のレンズガラス型に液を注入し、 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ で48時間費やし硬化させた。表1に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は無色透明であり、耐衝撃性良好で、屈折率 Nd^{20} は1.56、比重は1.18と軽い、切削性、研磨性が不良であった。

【0020】比較例2

m-キシリレンジイソシアナート9.4g(0.050モル)、テトラプロモビスフェノールA27.2g(0.050モル)を混合し、 50°C で加熱攪拌し均一に溶解させる。脱気後、実施例1と同様のレンズガラス

型に液を注入し、80℃で5時間、100℃で24時間保ち、硬化させた。表1に結果を示すとおり、得られたレンズ成型品は微黄色透明であり、屈折率 N_D^{20} ℃は1.61であり、切削性、研磨性が良好でなく、比

重も1.52であった。

【0021】

【表1】

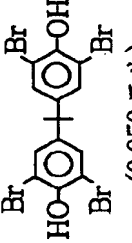
表1

	重 合 原 料			レンズの性質				
	A 成 分	B 成 分		NCO/SH 比率	屈折率 N _D ^{20℃}	切削性、研 磨性 (7)	比重	外観
		メルカプト化合物						
実施例 1	m-XDI (0.050 モル)	(1)	HSC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ SH (0.050 モル)	1.0	1.62	○	1.34	無色 透明
" 2	"		PETG (0.025 モル)	1.0	1.60	○	1.44	"
" 3	"		TMTG (0.033 モル)	1.0	1.60	○	1.33	"
" 4	"		TMTG (0.050 モル)	0.67	1.59	○	1.35	"
" 5	HDI (0.050 モル)	(2)	TMTG (0.033 モル)	1.0	1.56	○	1.33	"
" 6	"		TMTG (0.050 モル)	0.67	1.55	○	1.30	"
" 7	p-XDI (0.050 モル)	(3)	HSC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ SH (0.050 モル)	1.0	1.61	○	1.33	"
" 8	TC-m-XDI (4)		"	1.0	1.64	○	1.36	"
比較例 1	m-XDI (0.050 モル)	(1)	HOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH (0.050 モル)	1.0	1.56	×	1.18	"

【0022】

【表2】

表 1 (続き)

	重 合 原 料			レンズの性質				
	A 成 分	B 成 分		NCO/SH 比率	屈折率 N _D 20℃	切削性,研 磨性 (7)	比重	外観
		メルカプト化合物						
	イソシアナート化合物							
比較例2	m-XDI (1) (0.050 モル)	 (0.050 モル)		1.0	1.61	△	1.52	微黄 色 透明

(注)

- (1) m-キシリレンジイソシアナート (4) テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアナート

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$$

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$$
- (2) ヘキサメチレンジイソシアナート (5) ペンタエリスリトール テトラキス-(チオグリコレート)

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$$

$$(\text{HSCH}_2\text{COCH}_2)_4-\text{C}$$
- (3) p-キシリレンジイソシアナート (6) トリメチロールプロパン トリス-(チオグリコレート)

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$$

$$(\text{HSCH}_2\text{COCH}_2)_3-\text{C}$$

(7) ○: 良好, △: やや不良, ×: 不良